

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
là n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 552 440

(21) N° d'enregistrement national : 83 15745

(51) Int Cl⁴ : C 08 K 5/00, 5/37; C 08 J 5/00; C 08 L 27/06.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28 septembre 1983.

(71) Demandeur(s) : RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Michel Gay.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPi « Brevets » n° 13 du 29 mars 1985.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire(s) : Noël Vignally, Rhône-Poulenc Recherches.

(54) Procédé de stabilisation de polymères à base de chlorure de vinyle, compositions stabilisantes pour la mise en œuvre du procédé et polymères ainsi stabilisés.

(57) L'invention concerne un procédé de stabilisation de polymères à base de chlorure de polyvinyle consistant dans l'emploi conjoint de :

- a. au moins un dérivé organique du zinc,
- b. au moins un dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments,
- c. au moins un ester de l'acide mercapto-2 propionique.

Elle concerne également les polymères stabilisés ainsi obtenus.

A partir des polymères ainsi stabilisés on obtient des objets conformés incolores et transparents.

A1

PROCEDE DE STABILISATION DE POLYMERES A BASE DE CHLORURE
DE VINYLE, COMPOSITIONS STABILISANTES POUR LA MISE EN OEUVRE
DU PROCEDE ET POLYMERES AINSI STABILISES.

05

La présente invention concerne un procédé de stabilisation de polymères à base de chlorure de vinyle, des compositions stabilisantes pour mettre en oeuvre ledit procédé et les polymères ainsi stabilisés.

Les polymères à base de chlorure de vinyle doivent être soumis 10 à des températures de l'ordre de 160°C à 180C, parfois même à des températures plus élevées, notamment lors de la préparation d'objets conformés.

Pour éviter ou pour ralentir les phénomènes de jaunissement dus 15 à ces traitements thermiques, les polymères vinyliques sont stabilisés par adjonction de divers composés.

De nombreux documents se rapportent à l'emploi de composés soufrés pour cette stabilisation thermique.

Une grande partie de ces documents concerne des composés organiques soufrés de l'étain, composés ayant une plus ou moins grande 20 toxicité.

Le brevet britannique n° 1 001 344, revendique des compositions à base de chlorure de polyvinyle (PVC) comprenant :

- a) un ou plusieurs composés organiques du lithium, du sodium, du potassium, du magnésium, du calcium, du zinc, du strontium, du 25 cadmium, du baryum, de l'aluminium, du plomb ou de l'étain ;
- b) un composé organique ou organométallique du soufre, ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique qui ne soit pas inférieur à 200°C ; un tel composé peut être un sulfure d'alkyle ou d'aryle, un acide mercapto-carboxylique comme notamment l'acide thioglycolique, 30 l'acide dithiodiglycolique, l'acide β -mercaptopropionique, l'acide thiodipropionique, l'acide dithiodipropionique ou des esters de ces acides ;
- c) un antioxydant organique, qui inhibe les réactions en chaîne de décomposition du PVC et qui est notamment un dérivé substitué du 35 phénol.

Le brevet britannique n° 771 857 décrit la stabilisation des polymères chlorés à l'aide d'esters de mercaptoacides tels que par exemple les mercaptoacétates, les thiomalates, les mercaptopropionates, les mercaptovalérates, les mercaptocaprylates, les mercaptolaurates, les 05 mercaptopalmitates, les mercaptostéarates, etc. Ces esters de mercaptoacides sont généralement utilisés avec d'autres stabilisants secondaires tels que des oxydes d'organo-étain, les produits de la réaction des oxydes d'organo-étain avec les aldéhydes ou les acides, des dérivés de l'antimoine comme le trioxyde d'antimoine.

10 Il est très difficile de choisir, parmi les innombrables composés soufrés qui entrent dans les larges définitions de ces brevets, ceux qui ont effectivement une action thermostabilisante.

La demande de brevet français n° 79/17 265 (publiée sous le n° 2 459 816) décrit la stabilisation du polychlorure de vinyle à l'aide 15 d'un dérivé organique du zinc, d'un dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments, d'un ester de l'acide thioglycolique et d'un polyol. Ces associations de stabilisants sont très efficaces, mais l'odeur des esters thioglycoliques limite fortement l'utilisation de ces composés, notamment dans certaines applications 20 alimentaires.

Il a maintenant été trouvé, ce qui représente l'un des objets de la présente invention, un procédé de stabilisation des polymères halogénés, et notamment des polymères à base de chlorure de vinyle, caractérisé par l'emploi conjoint :

- 25 a) d'au moins un dérivé organique du zinc ;
- b) d'au moins un dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments (telle que publiée par exemple dans la 51ème édition de HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS de "The Chemical Rubber Company") ;

30 c) d'au moins un ester de l'acide mercapto-2 propionique.

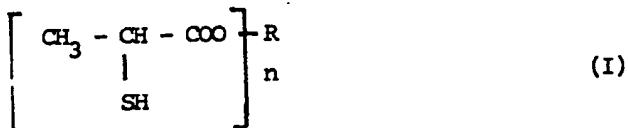
La présente invention ne présente pas ou présente à un degré moindre les inconvénients des inventions décrites précédemment.

Dans la description plus précise de l'invention qui suit on appellera radical alkyle inférieur un radical alkyle ayant de 1 à 4 35 atomes de carbone et radical alkoxy inférieur un radical alkoxy ayant de

1 à 4 atomes de carbone.

Les esters de l'acide mercapto-2 propionique utilisés dans le procédé selon l'invention sont plus particulièrement ceux qui répondent à la formule générale (I) :

05



10

dans laquelle :

- n est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ou 4,
- R représente un radical monovalent ou polyvalent qui peut être :
 - . un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, et pouvant comprendre un ou plusieurs des enchaînements - O -, - S -,
 - . un radical cycloaliphatique, éventuellement porteur de 1 ou plusieurs substituants alkyles ou alkoxy, et pouvant comporter une ou plusieurs insaturations éthyléniques,
 - . un radical aryle ou arylaliphatique, la partie cyclique portant éventuellement un ou plusieurs substituants alkyles ou alkoxy et pouvant être liée à la partie aliphatique par un atome d'oxygène - O -,
 - . un radical hétérocyclique,
 - . un radical trisalkylèneisocyanurate,
 - . un radical - R₁ - COO - R₂ -, lorsque n = 2, R₁ et R₂ étant des radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques,
 - . un enchaînement de plusieurs des radicaux précédemment cités.

20

Par dérivé organique du zinc de même que par dérivé organique d'un métal du groupe IIa, on entend :

- des sels dont l'anion provient principalement d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 24 atomes de carbone, saturés ou non ou de monoesters,
- d'alkyle ayant 1 à 24 atomes de carbone ou d'alkényle ayant 3

25

30

35

- à 24 atomes de carbone, des acides dicarboxyliques aliphatiques précédents, substitués ou non, ou d'acides monocarboxyliques aromatiques ou alicycliques substitués ou non ; parmi les anions les plus couramment utilisés, on peut citer ceux qui dérivent des acides maléique, acétique, diacétique, propionique, hexanoïque, éthyl-2 hexanoïque, octanoïque, décanoïque, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléique, ricinoléique, behénique, hydroxystéarique, hydroxyundécanoïque, benzoïque, phénylacétique, alkylbenzoïque, paratertiobutylbenzoïque, salicylique ;
- des dérivés métalliques (phénolates) de composés phénoliques substitués ou non, tels que le phénol ou les phénols substitués par un radical alkyle ayant de préférence de 4 à 24 atomes de carbone ;
- des mercaptides par exemple le zinciosulfuro-2 acétate d'isooctyle ;
- des chélates de composés β -dicarbonylés.

Pour des raisons pratiques ou pour des raisons économiques, on choisit de préférence, parmi les dérivés métalliques cités précédemment, ceux qui dérivent des acides carboxyliques ou des composés phénoliques.

Ainsi on utilise fréquemment comme composé a) les sels de zinc des acides propionique, octanoïque, laurique, stéarique, oléique, ricinoléique, benzoïque, paratertiobutylbenzoïque, salicylique ou du maléate de monoéthyl-2 hexyle et les nonylphénates de zinc ; comme composé b) on utilise fréquemment les sels de calcium, de magnésium, de baryum ou de strontium des acides propionique, octanoïque, laurique, stéarique, oléique, ricinoléique, benzoïque, paratertiobutylbenzoïque, salicylique et du maléate de monoéthyl-2 hexyle et les nonylphénates de calcium, de magnésium, de baryum ou de strontium.

Des taux de 0,005 à 1 % en poids de composé a) par rapport au polymère à stabiliser et de préférence de 0,01 à 0,6 % conduisent à de très bons résultats.

Parmi les dérivés mentionnés en (b), et dont les plus utilisés sont les dérivés du calcium, du baryum, du strontium ou du magnésium, on

préférera pour les applications alimentaires les dérivés du calcium et les dérivés du magnésium, surtout ceux du calcium qui conduisent à de très bons résultats. Ces dérivés sont également couramment utilisés en mélanges par exemple Ca et Ba ou Ca et Mg. Pour des raisons d'efficacité
05 on préfère le mélange Ca-Mg parmi ces mélanges.

Des taux de 0,005 à 5 % en poids de composé (b) par rapport au polymère à stabiliser et de préférence de 0,02 à 1 % permettent en addition avec les autres stabilisants revendiqués l'obtention de bons résultats.

10 Parmi les esters mercapto-2 propioniques de formule (I) mentionnés en c) on utilise habituellement ceux dans la formule desquels n est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3 et R représente un radical monovalent ou polyvalent tel que :

- 15 . un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, ayant de 2 à 36 atomes de carbone et pouvant comprendre un ou plusieurs atomes d'oxygène - O - ou de soufre - S - ;
- . un radical cycloaliphatique formé d'un ou plusieurs cycles, le ou les cycles ayant au total de 5 à 12 atomes de carbone et étant
20 éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles ou alkoxyl inférieurs;
- . un radical cycloalkylaliphatique ou cycloalkénylaliphatique formé d'un ou plusieurs cycles ayant au total 6 à 16 atomes de carbone, et d'un ou plusieurs enchaînements aliphatiques ayant 1 à 6 atomes
25 de carbone et pouvant être liés à la partie cyclique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène - O - ;
- . un radical arylaliphatique dont la partie cyclique est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou alkoxyl inférieurs et dont la
30 ou les parties aliphatiques ont 1 à 6 atomes de carbone et peuvent être liées à la partie cyclique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène - O - ;
- . un radical hétérocyclique ayant 1 ou 2 atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote et 4 à 12 atomes de carbone,
- 35 . un radical trisalkylèneisocyanurate, les restes alkylènes ayant de

1 à 4 atomes de carbone,
 • un radical - R₁ - COO - R₂ -, R₁ et R₂,
 identiques ou différents, étant des radicaux aliphatiques
 linéaires ou ramifiés, saturés ou comportant une ou plusieurs
 05 insaturations éthyléniques et ayant de 1 à 18 atomes de carbone,
 • un enchaînement de plusieurs des radicaux précédemment cités.
 Pour des problèmes de mise en œuvre à température élevée des
 polymères à base de chlorure de vinyle, il est préférable d'utiliser dans
 le procédé selon l'invention des esters mercaptopropioniques ayant un
 10 point d'ébullition supérieur à 150°C. Le plus souvent ce point
 d'ébullition est au moins égal à 170°C.

Les esters mercapto-2 propioniques de formule (I) sont facilement
 obtenus par estérification de l'acide mercapto-2 propionique avec divers
 composés mono- ou polyhydroxylés. Parmi ces derniers on indiquera plus
 15 particulièrement les suivants :

- 1) Si n = 1, R dérive d'un monoalcool R - OH :
 - R peut être un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié et
 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkoxy,
 ayant de préférence de 6 à 36 atomes de carbone.
 20 On partira alors d'alcools linéaires ou non tels que par exemple les
 alcools isoctylique, éthyl-2 hexylique, dodécylques,
 octadécylques, eicosylques, tétracosylques, triacontylques,
 hexatriacontylques, le mercapto-2 éthanol, le butoxy-2 éthanol,
 l'éthoxy-2 éthanol, le (n-butoxy-2 éthoxy)-2 éthanol, l'(éthoxy-2
 25 éthoxy)-2 éthanol, de mélanges d'alcools en C₁₁ - C₁₅ (tels que
 ceux commercialisés sous la marque SYNPROL) ou de mélanges d'alcools
 ou C₁₃ - C₁₅ (tels que ceux commercialisés sous la marque
 DOBANOL).
 - R peut être un radical phénylalkyle ou cyclohexyle ou
 30 cyclohexylalkyle, dont le cycle est éventuellement substitué par
 un ou plusieurs radicaux alkyles ou alkoxys inférieurs et dont
 l'éventuelle partie aliphatique comprend de 1 à 6 atomes de
 carbone et peut être liée au cycle par un atome d'oxygène - O -.
 On partira alors par exemple du cyclohexanol, de l'alcool benzylque
 35 substitué ou non, du nonylphénol, des alcools phénéthyliques, de

l'alcool β -phénoxyéthylique ou de l'alcool anisique.

- R peut être un radical tétrahydrofurfuryle ou un radical dioxanne-1,4 méthyle.

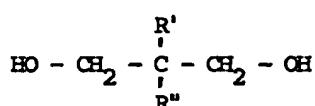
On partira alors d'alcool tétrahydrofurfurylique ou d'hydroxyméthyl-3 dioxanne-1,4.

- R peut être un enchaînement de plusieurs des radicaux précédents.

2) Si $n = 2$, R dérivé d'un diol $R(OH)_2$:

- R peut être un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 24 atomes de carbone.

On partira alors de diols tels que l'éthylèneglycol, le propanediol-1,2, le propanediol-1,3, le butanediol-1,2, le butanediol-1,3, le butanediol-1,4, le butanediol-2,3, le pentanediol-1,5, l'hexanediol-1,6, le triméthyl-2,2,4 pentanediol-1,3 ou les diols de formule :



20 dans lesquels R' et R'' identiques ou différents représentent des radicaux alkyles inférieurs, tels que par exemple le diméthyl-2,2 propanediol-1,3.

- R peut être un radical $-R_1 - \text{OO} - R_2 -$, R_1 et R_2 ayant les significations indiquées précédemment.

25 On peut alors partir de certains esters de polyols comme par exemple l'hydroxypivalate de diméthyl-2,2 propanediol-1,3 ou le monostéarate de glycéryle.

- R peut aussi être un radical cyclohexylène, ou un radical cyclohexylènealkyle ou un radical cyclohexylénedialkyle dont le cycle est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou alkoxy inférieurs et dont les éventuelles parties aliphatiques comprennent de 1 à 6 atomes de carbone et peuvent être liées au cycle par un atome d'oxygène - O -.

30 On peut alors partir de composés dihydroxylés comme le bis

(hydroxyméthyl)-1,2 cyclohexane, le bis(hydroxyméthyl)1,3 cyclohexane, le bis(hydroxyméthyl)-1,4 cyclohexane, le dihydroxy-1,4 cyclohexane.

- R peut aussi être un radical phényle ou phénylealkyle ou phénylénedialkyle, dont le cycle est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy inférieurs et dont les éventuelles parties aliphatiques comprennent de 1 à 6 atomes de carbone et peuvent être liées au cycle par un atome d'oxygène - O -.
- On peut alors partir par exemple de bis (hydroxyméthyl)-1,4 benzène.
 - R peut aussi être un enchaînement de plusieurs des radicaux précédents.
- On peut alors partir par exemple de bisphénol A hydrogéné ou de bis (hydroxy-2 propoxy)-4,4' diphenyl-2,2 propane (BHPDP) ou de bis (hydroxy-2 éthoxy)-4,4' diphenyl-2,2 propane (BHEOP). On peut également utiliser comme composés dihydroxylés servant à préparer des esters divalents de l'acide mercapto-2 propionique des polyéthers à fonctions hydroxyle terminales, comme les polyéthylèneglycols ou les polypropylèneglycols, ayant une basse masse moléculaire ou des polyesters linéaires à fonctions hydroxyle terminales ayant une basse masse moléculaire.
- 3) Si n est supérieur à 2 :
 - R peut être un radical aliphatique trivalent linéaire ou ramifié ayant de 3 à 24 atomes de carbone.
- On peut partir de triols simples comme par exemple 1'hexanetriol-1,2,6 ou le butanetriol-1,2,4 ou le triméthylolpropane ou le glycérol. On peut aussi partir de tétrols comme le pentaérythritol ou d'hexitols comme le sorbitol dont éventuellement 1, 2, 3 fonctions peuvent être estérifiées.
- R peut être un radical trisalkylèneisocyanurate dans lequel les restes alkylènes ont de 1 à 4 atomes de carbone.
- On peut partir par exemple du trishydroxyéthylisocyanurate (THEIC). A titre d'exemples d'esters de l'acide mercapto-2 propionique que l'on peut utiliser dans le cadre du procédé selon l'invention, on peut citer notamment :

- le mercapto-2 propionate de butyle,
- le mercapto-2 propionate d'hexyle,
- le mercapto-2 propionate d'isooctyle
- le mercapto-2 propionate d'éthyle-2 hexyle,
- 05 - le mercapto-2 propionate de docécyle
- le mercapto-2 propionate de DOBANOL (mélange de MP d'alcanols en C₁₃, C₁₄ et C₁₅)
- le mercapto-2 propionate d'octadécyle,
- le mercapto-2 propionate d'eicosyle,
- 10 - le mercapto-2 propionate de benzyle,
- le mercapto-2 propionate de cyclohexyle
- le mercapto-2 propionate de phénétyle,
- le mercapto-2 propionate de phénoxy-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate de tétrahydrofurfuryle,
- 15 - le mercapto-2 propionate de tertiobutyl-4 cyclohexyle,
- le mercapto-2 propionate de mercapto-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate de butoxy-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate d'éthoxy-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate de (éthoxy-2 éthoxy)-2 éthyle,
- 20 - le mercapto-2 propionate de (n-butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate d'éthylène glycol,
- le mercapto-2 propionate de propanediol-1,2,
- le mercapto-2 propionate de propanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de butanediol-1,2,
- 25 - le mercapto-2 propionate de butanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de butanediol-1,4,
- le mercapto-2 propionate d'hexanediol-1,6,
- le mercapto-2 propionate de diméthyl-2,2 propanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de méthyl-2 propyl-2 propanediol-1,3,
- 30 - le mercapto-2 propionate de triméthyl-2,2,4 pentanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate d'éthyl-2 hexanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de bis[(hydroxy-2 éthoxy)-4 phényl]-2,2 propyle,
- le mercapto-2 propionate de bis[(hydroxy-2 propoxy)-4 phényl]-2,2 propyle,

- le mercapto-2 propionate de bis (hydroxyméthyl)-1,4 cyclohexyle,
- le mercapto-2 propionate de bisphénol A hydrogéné,
- le mercapto-2 propionate de cyclohexanediol-1,4,
- le mercapto-2 propionate de bis (hydroxyméthyl)-4,8 tricyclo
05 5,2,1,0 ^{2,6} décycle,
- le mercapto-2 propionate de tétrahydrofurfuryle,
- le mercapto-2 propionate de 1'hydrométhyl-3 dioxanne-1,4,
- le mercapto-2 propionate du trishydroxyéthylisocyanurate,
- le mercapto-2 propionate de triméthylol-1,1,1 propyle,
- 10 - le mercapto-2 propionate de triméthylol-1,1,1 éthyle,
- le mercapto-2 propionate d'hexanetriol-1,2,6.

Les esters mercaptopropioniques sont utilisés dans des proportions qui varient beaucoup selon leur poids moléculaire, mais qui sont généralement comprises entre 0,005 et 5 % et de préférence entre 0,05 et 15 2 % en poids par rapport au polymère.

D'une manière générale on peut indiquer que la proportion pondérale de chacun des constituants des compositions selon l'invention sera d'autant plus élevée dans les compositions polymériques à stabiliser que celles-ci seront plus rigides, c'est-à-dire contiendront moins de 20 plastifiant.

Dans l'intervalle des différentes proportions données pour chacun des constituants a), b) et c) par rapport au polymère, il est bien entendu que l'homme de métier pourra être amené à adapter les rapports relatifs de ces différents constituants, afin d'obtenir telle ou telle 25 formulation plus particulièrement destinée à fournir le résultat désiré, ou en fonction de l'origine ou du mode de préparation du polymère.

Ainsi par exemple les polymères préparés en suspension pourront en général contenir une proportion de zinc plus élevée que les polymères préparés en masse, mais ces proportions restent néanmoins 30 préférentiellement comprises dans les valeurs indiquées précédemment. Conjointement aux dérivés organiques du zinc, des métaux du groupe IIa de la classification périodique et aux esters de l'acide mercapto-2 propionique, il peut être intéressant d'utiliser un polyol dans la mise en œuvre du procédé selon l'invention, bien qu'un tel composé ne 35 présente pas de caractère d'indispensabilité. Sa présence est

particulièrement intéressante pour stabiliser des polymères à base de chlorure de vinyle préparés en masse.

Les polyols conviennent généralement pour allonger l'effet stabilisant des composés métalliques ou organiques utilisés dans le 05 procédé selon l'invention. Un compromis doit toutefois être trouvé car ces produits ont tendance à colorer les compositions. Pour des problèmes de mise en œuvre à température élevée des polymères à base de chlorure de vinyle, il est préférable que les polyols utilisés dans le procédé de stabilisation selon l'invention aient un point d'ébullition supérieur à 10 150°C et le plus souvent supérieur à 170°C.

A titre d'exemples de tels polyols on peut citer des triols comme le triméthylolpropane, le glycérol, l'hexane triol-1,2,6, le butane triol-1,2,4 et le trishydroxyéthyliscocyanurate, des tétrols comme le pentaérythritol, le diglycérol, des pentitols comme le xylitol, des 15 hexitols comme le sorbitol, le mannitol et le dipentaérythritol, des polyols à huit groupes hydroxyle comme le tripentaérythritol et des polymères à groupes hydroxyle libres comme les alcools polyvinyliques, notamment ceux dans lesquels il reste moins de 30 % en moles de groupes esters par rapport à l'ensemble des groupes hydroxyle et esters et qui 20 présentent une viscosité à 20°C en solution aqueuse à 4 % en poids comprise entre environ 4×10^{-3} Pascal.seconde et 60×10^{-3} Pascal.seconde.

En général on utilise de 0,005 % à 1 % en poids de polyol par rapport au polymère à stabiliser et de préférence de 0,01 % à 0,6 %.

25 Il a été trouvé que les polyols ayant plus de quatre groupes hydroxyle dans leur molécule donnent des résultats particulièrement satisfaisants.

Ainsi des polyols comme le sorbitol, le mannitol et le xylitol sont particulièrement efficaces dans le procédé selon l'invention et 30 cela, même utilisés à de faibles doses. Ainsi, bien que ces composés soient employés à des doses situées de préférence entre 0,01 % et 0,25 % en poids, par rapport au polymère, un effet d'amélioration de la stabilisation des compositions polymériques les contenant est déjà net, et on n'observe pas d'effet parasite de coloration, à des teneurs aussi 35 faibles que 0,005 % à 0,01 % en poids par rapport au polymère.

A titre de moyen pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, un autre objet de l'invention consiste dans le mélange d'au moins un dérivé organique du zinc, d'au moins un dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments et d'au moins un ester de l'acide mercapto-2 propionique.

05 De tels mélanges peuvent être préparés en toutes proportions ; en général les proportions en poids des différents constituants sont telles que l'on ait :

- de 5 à 40 % de dérivé organique du zinc.
- 10 - de 5 à 90 % de dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments.
- de 5 à 90 % d'ester de l'acide mercapto-2 propionique.

Enfin l'invention consiste aussi dans les compositions à base de chlorure de polyvinyle stabilisées, obtenues par l'application du procédé 15 selon l'invention.

Par composition à base de chlorure de polyvinyle, on entend des compositions contenant un homopolymère du chlorure de vinyle, un copolymère de chlorure de vinyle avec divers autres monomères ou un mélange de polymères ou copolymères dont une partie majoritaire est 20 obtenue à partir de chlorure de vinyle.

En général tout type d'homopolymère de chlorure de vinyle peut convenir quel que soit son mode de préparation : polymérisation en masse, en suspension, en dispersion ou de tout autre type et quelle que soit sa viscosité intrinsèque.

25 Les homopolymères de chlorure de vinyle peuvent être modifiés chimiquement comme par exemple les polymères de chlorure de vinyle chlorés.

De nombreux copolymères de chlorure de vinyle peuvent également être stabilisés contre les effets de la chaleur : jaunissement et 30 dégradation. Ils comprennent des copolymères obtenus par copolymérisation du chlorure de vinyle avec d'autres monomères présentant une liaison éthylénique polymérisable, comme par exemple les esters vinyliques : acétate de vinyle, chlorure de vinylidène ; les acides (ou leurs esters) maléique ou fumarique ; les oléfines : éthylène - propylène - hexène ; 35 les esters acryliques ; le styrène ; ou les éthers vinyliques :

n-vinyldodécyléther.

Ces copolymères contiennent habituellement au moins 50 % en poids de motifs chlorure de vinyle. Toutefois l'invention s'applique particulièrement bien aux copolymères contenant au moins 80 % en poids de motifs chlorure de vinyle.

L'invention s'applique bien aussi aux mélanges de polymères comprenant des quantités minoritaires d'autres polymères comme les polyoléfines halogénées ou les copolymères acrylonitrile - butadiène - styrène ou aux mélanges d'homopolymères ou de copolymères tels que définis plus haut.

Ces compositions peuvent être soit "rigides" soit "flexibles". Lorsqu'on utilise des compositions "rigides" elles peuvent comporter alors des modificateurs de résistance au choc, des pigments et/ou des charges, des lubrifiants, aidant à leur mise en œuvre, en plus du polymère et des divers stabilisants ou adjuvants.

Lorsqu'on utilise des compositions "flexibles", elles peuvent comprendre des plastifiants primaires ou secondaires, des pigments et/ou des charges, des lubrifiants etc ... en plus du polymère et des divers stabilisants ou adjuvants. Ces stabilisants sont essentiellement des antioxydants, des stabilisants "lumière" ou UV ainsi que d'autres composés connus pour leur effet sur la stabilisation thermique comme par exemple les époxydes, les phosphites, les composés phénoliques.

Ces époxydes sont généralement des composés complexes, habituellement des polyglycérides époxydés comme l'huile de soja époxydée, les huiles de lin ou de poisson époxydées, la talloil époxydée, ou des esters époxydés d'acides gras, ou des hydrocarbures époxydés comme le polybutadiène époxydé, ou des éthers époxydés.

Divers phosphites d'alkyle ou d'aryle sont aussi connus pour leur activité stabilisante comme par exemple le phosphite de phényle et d'éthyl-2 hexyle, le phosphite de triisodécyle ou le diphosphite de diisooctyle et de pentaérythryle.

Des composés phénoliques ont aussi été utilisés comme stabilisants thermiques : il s'agit principalement de l'hydroxytoluène butylé (BHT) et d'autres phénols substitués.

Il va de soi que l'on ne sort pas de l'invention en ajoutant aux

stabilisants revendiqués de petites quantités de stabilisants additionnels maintenant bien connus de l'homme de l'art, comme par exemple des composés β -dicétioniques ou des composés organiques azotés tels que les esters de l'acide β -aminocrotonique ou les dérivés de 05 l'alpha-phénylindole ou les dérivés des dihydropyridines substituées ou d'autres composés soufrés tels que les diesters de l'acide thiomalique.

Les trois stabilisants utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent être incorporés en même temps que les autres adjuvants. Ils peuvent aussi être mélangés entre eux ou avec certains des 10 adjuvants. La composition stabilisante sera alors ultérieurement incorporée au polymère à l'état de poudre. Toutes les méthodes usuelles connues dans ce domaine peuvent convenir pour réaliser le mélange des ingrédients.

L'homogénéisation peut être par exemple effectuée à température 15 ambiante dans un mélangeur lent ou être conduite en mélangeur rapide en chauffant le mélange à une température comprise entre la température ambiante et 120°C. Généralement dans cette dernière variante les adjuvants solides et le polymère en poudre sont introduits dans le mélangeur rapide à température ambiante, tandis que les adjuvants 20 liquides sont rajoutés à une température de 40 à 60°C.

L'agitation est maintenue jusqu'à homogénéisation complète. Généralement des durées de 3 à 20 minutes sont suffisantes, mais ces durées ne sont données qu'à titre indicatif.

Les compositions stabilisées à base de chlorure de polyvinyle 25 selon l'invention peuvent être mises en œuvre selon toutes les techniques habituellement utilisées pour travailler les compositions de PVC et de ses copolymères par exemple : injection ; extrusion ; extrusion soufflage ; calandrage ; moulage par rotation.

Le procédé de stabilisation selon l'invention permet de retarder 30 considérablement, sinon de supprimer, l'apparition du jaunissement pendant la période où la composition à base de chlorure de polyvinyle mise en œuvre est chauffée à 180 °C et plus, et d'obtenir des produits finis transparents, incolores, homogènes et ne présentant pas d'exsudation.

35 Dans les exemples suivants, on prépare les compositions en

plaçant les divers constituants sous forme de poudre ou éventuellement de liquide dans un mélangeur rapide, que l'on fait tourner à température ambiante pendant le temps nécessaire à une bonne homogénéisation, généralement au moins cinq minutes.

- 05 Puis à partir de ces compositions homogènes, on prépare au moyen d'un malaxage sur mélangeur à 2 cylindres à une température de 160 à 200°C pendant trois ou quatre minutes des plaques de 1 mm d'épaisseur, dans lesquelles on découpe des éprouvettes rectangulaires d'environ 1 x 2 cm, que l'on place en étuve ventilée à 180 °C pendant des durées 10 variables.

On détermine alors la coloration des échantillons par comparaison avec un disque Lovibond selon l'échelle GARDNER.

Exemple 1 à 30

- 15 On prépare la composition de base A suivante :
- 4000 g de PVC en poudre caractérisé par un indice de viscosité de 124 selon la norme NF T 51 013, obtenu par polymérisation en suspension et vendu sous la marque déposée CORVIC S 71/102,
 - 1920 g de phtalate de dioctyle,
 - 20 - 60 g d'huile de soja époxydée,
 - 8 g d'un lubrifiant qui est une cire de polyéthylène (Cire AC 629/A)
 - 40 g d'éthyl-2 hexanoate de Zn,
 - 20 g de paratertiobutylbenzoate de baryum.

On prélève 30 fractions de 150,3 g chacune, de composition A 25 (chaque fraction comporte 100 g de PVC).

A chaque fraction on rajoute une certaine quantité de l'un des mercapto-2 propionates (MP) suivants :

- MP d'éthyl-2 hexyle,
- MP de tétrahydrofurture,
- 30 - MP de diméthyl-2,2 propanediol-1,3,
- MP de triméthyl-2,2,4 pentanediol-1,3,
- MP de benzyle,
- MP de triméthylol-1,1,1 propyle,
- MP de tertiobutyl-4 cyclohexyle,

- MP de DOBANOL (DOBANOL = Mélanges d'alcanols ayant 13, 14 et 15 atomes de carbone),
- MP de phénoxy-2 éthyle,
- MP de phénéthyle.

05 On prépare à l'aide des différentes compositions obtenues, ainsi qu'avec la composition A non modifiée, des feuilles d'un millimètre d'épaisseur, par malaxage dans un mélangeur à 2 cylindres pendant 3 minutes à 180°C.

On effectue le test de vieillissement thermique en étuve à 180°C
10 des éprouvettes indiqué précédemment, pendant diverses durées.

Le tableau I ci-après rassemble les indices de coloration GARDNER trouvés en fonction de la durée du vieillissement.

TABLEAU I

TABLEAU I (Suite n° 1)

Exemples	(Poids en grammes pour 100 g de PVC)	Indices Gardner en foncition du temps									
		Temps en minutes	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	MP de tétrahydrofurfuryle	0,80	0	0	0	0	0,5	4	79 min		
7	MP de diméthyl-2,2-propanediol-1,3	0,20	0	0	0	0,5	1	4	79 min		
8	MP de diméthyl-2,2-propanediol-1,3	0,40	0	0	0	0	0,5	3	79 min		
9	MP de diméthyl-2,2-propanediol-1,3	0,80	0	0	0	0	0	2	81 min		
10	MP de triméthyl-2,2,4-pentanediol-1,3	0,20	0	0	0	0,5	1,5	3	5	79 min	
11	MP de triméthyl-2,2,4-pentanediol-1,3	0,40	0	0	0	0,5	1,5	5	79 min		

TABLEAU I (Suite n° 2)

TABLEAU I (Suite n° 3)

		Temps en		Indices Gardner en fonction du temps		
		Stabilisants ajoutés				
		minutes				
Exemples	(Poids en grammes pour	0	7	14	21	30
	100 g de PVC)	:	:	:	45	60
					Noir à	
					:	
					:	
18	MP de triméthylol-1,1,1	0,80	0	0	0	0
	<u>propyle</u>		:	:	:	0,5
19	MP de tertiobutyl-4	0,20	0	0	0	0
	<u>cyclohexyle</u>		:	:	:	92 min
20	MP de tertiobutyl-4	0,40	0	0	0	0
	<u>cyclohexyle</u>		:	:	:	78 min
21	MP de tertiobutyl-4	0,80	0	0	0	0
	<u>cyclohexyle</u>		:	:	:	79 min
22	MP de Dobanol	0,20	0	0	0,5	1
					2	4
23	MP de Dobanol	0,40	0	0	0	0,5
					1	1
					3	4
					6	79 min
					77 min	
					79 min	
					:	
					:	

TABLEAU I (Suite n° 4)

			Temps en minutes		Indices Gardner en fonction du temps		
:	:	: Stabilisants ajoutés	:	:	:	:	:
:	:	: (Poids en grammes pour	0	7	14	21	30
:	: Exemples	: 100 g de PVC)	:	:	:	45	60
:	:	:	:	:	:	:	Noir à
:	:	:	:	:	:	:	:
:	24	: MP de Dobanol	0,80	0	0	0	0
:	:	:	:	:	:	1	4
:	25	: MP de phénoxy-2 éthylique	0,20	0	0	1	2,5
:	:	:	:	:	:	2	4
:	26	: MP de phénoxy-2 éthylique	0,40	0	0	0	1,5
:	:	:	:	:	:	0	4
:	27	: MP de phénoxy-2 éthylique	0,80	0	0	0	0,5
:	:	:	:	:	:	0	3
:	28	: MP de phénéthyle	0,20	0	0	0	0,5
:	:	:	:	:	:	2	5
:	29	: MP de phénéthyle	0,40	0	0	0	1
:	:	:	:	:	:	4	78 min
:	30	: MP de phénéthyle	0,80	0	0	0	1,5
:	:	:	:	:	:	0	3
:	:	:	:	:	:	0	81 min
:	:	:	:	:	:	:	:

Exemple 31 à 42

On prépare la composition de base B suivante :

- 2000 g de PVC en poudre caractérisé par un indice de viscosité de 95 selon la norme NF T 51 013, obtenu par polymérisation en masse et vendu sous la marque déposée LUCOVYL GB 9550 ,
- 05 - 560 g de phtalate de dioctyle,
- 60 g d'huile de soja époxydée,
- 6 g de stéarate de calcium,
- 3 g de stéarate de zinc,
- 10 - 1 g de sorbitol.

On prélève 12 fractions de 131,50 g chacune, de composition B (chaque fraction comporte 100 g de PVC).

A chaque fraction on rajoute une certaine quantité d'ester mercapto-2 propionique comme indiqué dans le tableau II ci-après.

- 15 On prépare à l'aide des différentes compositions obtenues, ainsi qu'avec la composition B non modifiée, des éprouvettes de la manière indiquée dans les exemples 1 à 30, et on soumet ces éprouvettes au test de vieillissement thermique à 180°C.

Le tableau II ci-après rassemble les indices de coloration GARDNER trouvés en fonction de la durée du vieillissement.

25

30

35

TABLEAU II

* nuance rosée

TABLEAU II (suite)

			Temps en minutes		Indices Gardner en fonction du temps						
:	:	Stabilisants ajoutés		:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	(Poids en grammes pour		:	0	7	14	21	30	45	60
:	:	100 g de PVC)		:	:	:	:	:	:	:	Noir à
:	36	MP de triméthyl-2,2,4	0,70	:	0	0	0	0	0	2,5	5
:		pentanediol-1,3		:	:	:	:	:	:	:	85 min
:	37	MP de triméthylol-1,1,1	0,30	:	0	0	0	0	0,5	2	3
:		propyle		:	:	:	:	:	:	:	86 min
:	38	MP de triméthylol-1,1,1	0,50	:	0	0	0	0	0	0,5	1
:		propyle		:	:	:	:	:	:	:	95 min
:	39	MP de triméthylol-1,1,1	0,70	:	0	0	0	0	0	0	0,5
:		propyle		:	:	:	:	:	:	:	102 min
:	40	MP de phenoxy-2 éthyle	0,30	:	0	0	0	0	1	3	5
:				:	:	:	:	:	:	:	78 min
:	41	MP de phenoxy-2 éthyle	0,50	:	0	0	0	0	0	2	4
:				:	:	:	:	:	:	:	83 min
:	42	MP de phenoxy-2 éthyle	0,70	:	0	0	0	0	0	1,5	4
:				:	:	:	:	:	:	:	88 min

Exemple 43 à 54

On prépare la composition de base C suivante :

- 2000 g de PVC en poudre caractérisé par un indice de viscosité de 80 selon la norme NF T 51 013, obtenu par polymérisation en suspension et vendu sous la marque déposée LUCOVYL RS 8000 ,
- 200 g de renforçateur de choc (copolymère butadiène/styrène méthacrylate de méthyle),
- 20 g de lubrifiant vendu sous la marque CIRE E (cire à base d'ester de colophane),
- 60 g d'huile de soja époxydée,
- 8 g de stéarate de calcium,
- 5 g de stéarate de zinc.

On prélève 12 fractions de 114,65 g chacune, de composition C (chaque fraction comporte 100 g de PVC).

- 15 A chaque fraction on rajoute une certaine quantité d'ester mercapto-2 propionique comme indiqué dans le tableau III ci-après :

On prépare à l'aide des différentes compositions obtenues, ainsi qu'avec la composition C non modifiée, des éprouvettes de la manière indiquée dans les exemples 1 à 30, et on soumet ces éprouvettes au test 20 de vieillissement thermique à 180°C.

Le tableau III ci-après rassemble les indices de coloration GARDNER trouvés en fonction de la durée du vieillissement.

2552440

TABLEAU III

			Temps en minutes		Indices Gardner en fonction du temps		
Exemples	:	Stabilisants ajoutés					
	:	(Poids en grammes pour					
	:	100 g de PIC)					
	:						
Témoin C	:	Composition C seule	3 : 5	6 : 7	7 : 7	8 : 8	9 : 81 min
	:						
43	:	MP de Dobanol	0,30 : 0	1 : 2,5	3 : 4	6 : 6	8 : 83 min
	:						
44	:	MP de Dobanol	0,60 : 0	0 : 2	3 : 4	6 : 6	9 : 79 min
	:						
45	:	MP de Dobanol	1,00 : 0	0 : 0,5	1,5 : 3,5	6 : 6	9 : 79 min
	:						
46	:	MP de diméthy1-2,2 propanediol-1,3	0,30 : 0	0 : 0	1,5 : 3	7 : 7	9 : 76 min
	:						
47	:	MP de diméthy1-2,2 propanediol-1,3	0,60 : 0	0 : 0	1 : 2	4 : 4	9 : 73 min
	:						

TABLEAU III (suite)

			Temps en minutes		Indices Gardner en fonction du temps		
		: Stabilisants ajoutés		:	:	:	:
		: (Poids en grammes pour		0 : 7	14 : 21	30 : 45	60 : Noir à
		: 100 g de PVC)		:	:	:	:
48	: MP de diméthyl-2,2	1,00	: 0 : 0	: 0 : 0,5	: 1,5 : 3	: 3 : 9	: 71 min :
	: propanediol-1,3						
49	: MP de triméthylol-1,1,1	0,30	: 0 : 0	: 0 : 0,5	: 3 : 6	: 9	: 79 min :
	: propyle						
50	: MP de triméthylol-1,1,1	0,60	: 0 : 0	: 0 : 0	: 1 : 0,5	: 2 : 5	: 83 min :
	: propyle						
51	: MP de triméthylol-1,1,1	1,00	: 0 : 0	: 0 : 0	: 0,5 : 0,5	: 2 : 4	: 85 min :
	: propyle						
52	: MP de phénoxy-2 éthylique	0,30	: 0 : 0	: 0 : 1,5	: 2 : 4	: 6	: 83 min :
53	: MP de phénoxy-2 éthylique	0,60	: 0 : 0	: 0 : 0	: 2 : 5	: 8	: 81 min :
54	: MP de phénoxy-2 éthylique	1,00	: 0 : 0	: 0 : 0	: 1 : 4	: 8	: 78 min :

Exemple 55 à 69

On prépare la composition de base D suivante :

- 3000 g de PVC en poudre caractérisé par un indice de viscosité de 120 selon la norme NF T 51 013, obtenu par polymérisation en suspension et vendu sous la marque déposée SOLVIC 271 GB ,
- 05 - 1440 de phthalate de dioctyle,
- 45 g d'huile de soja époxydée,
- 60 g d'un lubrifiant (CIRE AC 629/A).

On préleve 30 fractions de 151,5 g chacune, de composition D
10 (chaque fraction comporte 100 g de PVC).

A chaque fraction on rajoute une certaine quantité d'un sel de zinc d'une part et d'un sel de Ca ou de Ba ou de Mg ou de Sr d'autre part, comme indiqué dans le tableau IV ci-après.

A 15 de ces 30 fractions comportant les sels de zinc et de Ca, 15 Ba, Mg ou Sr on rajoute en outre 0,5g de mercapto-2 propionate de triméthylol-1,1,1 propyle (MP de TOP).

On prépare à l'aide des 30 compositions obtenues, des éprouvettes de la manière indiquée dans les exemples 1 à 30, et on soumet ces éprouvettes au test de vieillissement thermique à 180°C.

20 Le tableau IV ci-après rassemble les indices de coloration GARDNER trouvés en fonction de la durée du vieillissement.

TABLEAU IV

		Stabilisants ajoutés		Temps en		Indices Gardner en fonction du temps			
		(poids en grammes pour 100 g de PVC)		min	0 : 7	14 : 21	30 : 45	60 : Noir à	
		Sels de métaux	MP de TOP						
55		Stéarate de zinc	0,20 : 0,50	0 : 0,5	1,5 : 2	2,5 : 3	8 : bords	63 min : noirs	
		Stéarate de calcium	0,30 : 0,50	0 : 0	0 : 0	0 : 0	1 : 1,5	97 min :	
		Stéarate de zinc	0,20 : 0,50	0 : 0	1 : 2	2,5 : 4	8 : bords	64 min : noirs	
56		Tertiobutyl-4 benzoate de Ca	0,30 : 0,50	0 : 0	0 : 0	0 : 0	1 : 1,5	6 à 100 min :	
		Stéarate de zinc	0,20 : 0,50	0 : 1	3 : 4	4 : 3	3 : noir à	: 53 min :	
57		Stéarate de baryum	0,50 : 0,50	0 : 0	0 : 0	0 : 0	1 : 1	90 min :	
		Stéarate de zinc	0,20 : 0,50	0 : 0	1,5 : 3	3 : 4	4 : 6	75 min :	
58		Salicylate de Sr	0,30 : 0,50	0 : 0	0 : 0	0 : 0	0,5 : 1	3 à 100 min : noirs	
		Stéarate de Zn	0,20 : 0,50	0 : 0	1,5 : 2	3 : 6	bords	66 min :	
59		Stéarate de Mg	0,60 : 0,50	0 : 0	0 : 0	0 : 0	1 : 1,5	92 min :	

TABLEAU IV (suite 1.)

			Stabilisants ajoutés		Temps en	Indices Gardner en fonction du temps	
			(poids en grammes pour 100 g de PVC)		en min		
			Exemples : Sels de métaux	IMP de TOP			
			Tertiobutyl-4 benzoate				
			de Zn : 0,12	0	0,5 : 1	2 : 2,5 : 3,5 : 8 : 12 : 60 : Noir à	
60							
			Stéarate de Ca : 0,30	0,50	0 : 0	0 : 0 : 1 : 3 : 4 : 6 à 100 : min	
			Tertiobutyl-4 benzoate				
			de Zn : 0,12	0	0,5 : 1	2 : 3 : 5 : 7 : 13 : 66 min : bords noir à:	
61							
			Tertiobutyl-4 benzoate de Ca : 0,30	0,50	0 : 0	0 : 0 : 0,5 : 1 : 2 : 6 à 100 : min	
			Tertiobutyl-4 benzoate				
			de Zn : 0,12	0	0,5 : 3 : 4 : 4 : 48 min : noirs :		
62							
			Stéarate de Ba : 0,50	0,50	0 : 0	0 : 0 : 0 : 1 : 2 : 88 min : bords noir à:	
			Tertiobutyl-4 benzoate				
			de Zn : 0,12	0	1 : 2,5 : 3 : 4 : 5 : 6 : 9 : 71 min : 2552440		
63							
			Salicylate de Sr : 0,50	0,50	0 : 0	0 : 1 : 3 : 5 : 6 à 100 : min	

TABLEAU IV (suite 2.)

			Temps : en min	Indices Gardner en fonction du temps :
	: Stabilisants ajoutés			
	: (poids en grammes			
	: Exemples : pour 100 g de PVC)			
	: Sels de métaux	: MP de TOP		
	: Tertiobutyl-4 benzoate			
	: de Zn	: 0,12	: 0	: 0 : 7 : 14 : 21 : 30 : 45 : 60 : Noir à :
64				
	: Stéarate de Mg	: 0,60	: 0,50	: 0 : 0 : 2,5 : 3 : 5 : 11 : 16 : 65 min :
	: Ethyl-2 hexanoate de Zn : 0,10			
65				
	: Stéarate de Ca	: 0,30	: 0,50	: 0 : 0 : 0,5 : 1,5 : 2,5 : 3 : 4 : 8 : noir à :
	: Ethyl-2 hexanoate de Zn : 0,10			
66				
	: Tertiobutyl-4 benzoate			
	: de Ca	: 0,30	: 0,50	: 0 : 0 : 0 : 0,5 : 2,5 : 4 : 7 à 100 : 2552440
	: Ethyl-2 hexanoate de Zn : 0,10			
67				
	: Stéarate de Ba	: 0,50	: 0,50	: 0 : 0 : 0 : 0,5 : 1 : 89 min :

2552440

TABLEAU IV (suite 3.)

Exemples 70 à 71 et essais comparatifs

On prépare la composition de base E suivante :

- 3000 g de PVC en poudre caractérisé par un indice de viscosité de 80 selon la norme NF T 51 013, obtenu par polymérisation en suspension et vendu sous la marque déposée LACQVYL SO 71S ,
- 300 g de renforçateur de choc (copolymère butadiène/styrène méthacrylate de méthyle),
- 30 g de lubrifiant (CIRE E),
- 90 g d'huile de soja époxydée,
- 12 g de stéarate de calcium,

On prélève 25 fractions de 114,4 g chacune, de composition E (chaque fraction correspond à 100 g de PVC).

A 13 de ces fractions on rajoute 0,25 g de stéarate de zinc.

- A 12 de ces fractions contenant du stéarate de zinc ainsi qu'aux 15 12 fractions sans stéarate de zinc, on rajoute une certaine quantité de l'un des composés organiques soufrés suivants :
- mercapto-2 propionate de diméthyl-2,2 propanediol-1,3 (MP-2 de DMPD)
 - mercapto-3 propionate de diméthyl-2,2 propanediol-1,3 (MP-3 de DMPD)
 - mercapto-11 undécanoate de méthyle (MU-11 de Me)
 - acide mercapto-2 propionique (AMP-2)
 - acide mercapto-3 propionique (AMP-3)
 - acide mercapto-11 undécanoïque (AMU)

On prépare à l'aide des 25 compositions obtenues, ainsi qu'avec la composition E non modifiée, des éprouvettes de la manière indiquée 25 dans les exemples 1 à 30, et on soumet ces éprouvettes au test de vieillissement thermique à 180°C.

Le tableau V ci-après rassemble les indices de coloration GARDNER trouvés en fonction de la durée du vieillissement.

Les essais comparatifs ont pour but de montrer :

- 30 - qu'en l'absence de dérivé organique du zinc les esters mercapto-2 propioniques n'ont qu'un effet stabilisant très limité et très insuffisant ; il en est de même avec des composés soufrés proches tels que les esters mercapto-3 propioniques, les esters mercapto-11 undécanoïques ou les acides mercapto-2 propionique, mercapto-3 propionique et mercapto-11 undécanoïque ;

- qu'en présence de dérivés organiques du zinc et du calcium les esters
mercepto-2 propioniques (exemples 70 et 71) apportent une excellente
stabilisation thermique du PVC alors que des composés qui paraissent
proches (esters mercapto-3 propioniques, mercapto-11 undécanoïques ou
05 acides mercapto-2 propionique, mercapto-3 propionique et mercapto-11
undécanoïque) n'apportent pas une bonne stabilité initiale du PVC.

10

15

20

25

30

35

TABLEAU V

Exemples : Stabilisants ajoutés		Temps en	Indices Gardner en fonction du temps
	(poids en grammes pour 100 g de PVC)	Stéarate min	0 : 7 : 14 : 21 : 30 : 45 : 60 :
	Composé soufré	de Zn	:
Témoin E	néant	0	8 : rosé : 14 : 16 : 17 : 18 : brun :
Témoin	néant	0,25	4 : rosé : 8 : 8 : 8 : 9 : 10 : 11 :
E bis			
Essai	MP2 de DMPD	0,60	7 : 12 : 14 : 15 : 16 : 17 : brun :
a	MP2 de DMPD	0,60	0 : 0 : 0 : 1 : 3 : 6 : 11 :
Exemple	MP2 de DMPD	0,60	0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 :
70	MP2 de DMPD	0,25	0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 :
Essai	MP2 de DMPD	1,00	6 : 11 : 12 : 13 : 14 : 15 : 17 → brun :
b	MP2 de DMPD	1,00	0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 :
Exemple	MP2 de DMPD	1,00	0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 : 0 :
71	MP2 de DMPD	0,25	2 : 2 : 6 : 10 : 10 : 10 : 10 :

2552440

TABLEAU V (suite 1.)

Exemples : Stabilisants ajoutés		Temps en		Indices Gardner en fonction du temps	
et	(poids en grammes pour 100 g de PVC)	Stératate min	0 : 7 : 14 : 21 : 30 : 45 : 60 :		
	<u>Composé soufré</u>	de Zn			
Essai : c	MP3 de DMPD : 0,60 :	0,60 :	6 : 11 : 12 : 13 : 14 : 16 : 17 → brun		
Essai : d	MP3 de DMPD : 0,60 :	0,25 :	0,5 : 1,5 : 2,5 : 3 : 4 : 6 : 9 :		
Essai : e	MP3 de DMPD : 1,00 :	0 :	3 : 9 : 10 : 11 : 12 : 13 : 16 → brun		
Essai : f	MP3 de DMPD : 1,00 :	0,25 :	0 : 1,5 : 2,5 : 3 : 3,5 : 6 : 7 :		
Essai : g	MULL de Me : 0,60 :	0 :	rosé : 12 : 14 : 15 : 17 : 18 : brun :		
Essai : h	MULL de Me : 0,60 :	0,25 :	1 : 3 : 4 : 5 : 6 : 10 : 12 :		

TABLEAU V (suite 2.)

Exemples : Stabilisants ajoutés			Temps en			Indices Gardner en fonction du temps		
: et	: (poids en grammes	: pour 100 g de PVC)	: Stéarate min	: 0	: 7	: 14	: 21	: 30
: Essai :	: Composé soufré	: de Zn	:	:	:	:	:	:
i : Essai :	MULL de Me :	1,00 :	0	6	11	13	14	16
j : Essai :	MULL de Me :	1,00 :	0,25	1	3	4	4	6
k : Essai :	AMP2 :	0,60 :	0	6	11	12	13	14
l : Essai :	AMP2 :	0,60 :	0,25	5	10	11	11	11
m : Essai :	AMP2 :	1,00 :	0	9	11	11,5	12,5	13
n : Essai :	AMP2 :	1,00 :	0,25	3	7	10	10	11
o : Essai :	AMP2 :	1,00 :	0,50	1	2	3	3	3

TABLEAU V (suite 3.)

Exemples : Stabilisants ajoutés			Temps en						Indices Gardner en fonction du temps			
et	(poids en grammes		Stéarate	min	0	7	14	21	30	45	60	
Essais	pour 100 g de PVC)		de Zn									
o	AMP3	0,60										
Essai												
p	AMP3	0,60	0,25		3	8	10	10	11	11	11	
q	AMP3	1,00	0	4	10	11	12	13	14	14	17	
r	AMP3	1,00	0,25	3,5	6	9	10	11	11	11	11	
s	AMU	0,60			6	11	13	14	16	18	brun	

TABLEAU V (suite 4.)

Exemples : Stabilisants ajoutés			Temps en			Indices Gardner en fonction du temps				
et	(poids en grammes		Stéarate min	0	7	14	21	30	45	60
Essais	pour 100 g. de PVC)		de Zn	:	:	:	:	:	:	:
	Composé soufré									
Essai										
t	AMU	0,60	0,25	2,5	8	9	10	11	11	11
Essai										
u	AMU	1,00	0	5	10	12	13	14	16	17 → brun
Essai										
v	AMU	1,00	0,25	2	6	8	9	10	11	11

→ brun = brunissement progressif en quelques minutes.

REVENDICATIONS.

- 1) Procédé de stabilisation des polymères halogénés, et notamment des polymères à base de chlorure de vinyle, caractérisé par l'emploi conjoint :
- a) d'au moins un dérivé organique du zinc ;
- b) d'au moins un dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments (telle que publiée par exemple dans la 51ème édition de HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS de "The Chemical Rubber Company") ;
- c) d'au moins un ester de l'acide mercapto-2 propionique.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester de l'acide mercapto-2 propionique répond à la formule générale (I) :
- 15
$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COO} \\ | \\ \text{SH} \end{array} \right] - \text{R} \quad (I)$$
- dans laquelle :
- n est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ou 4,
- R représente un radical monovalent ou polyvalent qui peut être :
- . un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, et pouvant comprendre un ou plusieurs des enchaînements - O -, - S -,
 - . un radical cycloaliphatique, éventuellement porteur de 1 ou plusieurs substituants alkyles ou alkoxy, et pouvant comporter une ou plusieurs insaturations éthyléniques,
 - . un radical aryle ou arylaliphatique, la partie cyclique portant éventuellement un ou plusieurs substituants alkyles ou alkoxy et pouvant être liée à la partie aliphatique par un atome d'oxygène - O -,
 - . un radical hétérocyclique,
 - . un radical trisalkylèneisocyanurate,
 - . un radical $- \text{R}_1 - \text{COO} - \text{R}_2 -$, lorsque n = 2, R₁ et R₂ étant des radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés

ou comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques,
un enchaînement de plusieurs des radicaux précédemment cités.

- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par l'emploi
05 conjoint :
- a) d'au moins un dérivé organique du zinc choisi dans le groupe
comportant :
- les sels de zinc
 - + d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques
10 ayant de 2 à 24 atomes de carbone saturés ou non
 - + ou de monoesters, d'alkyle ayant 1 à 24 atomes de carbone, des
acides dicarboxyliques aliphatiques précédents,
 - + ou d'acides monocarboxyliques aromatiques ou alicycliques
substitués ou non ;
- 15 - les dérivés de zinc de composés phénoliques substitués ou non ;
- les mercaptides de zinc
- les chélates de zinc de composés β -dicarbonylés ;
- b) d'au moins un dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la
classification périodique des éléments choisi dans le groupe
20 comprenant :
- les sels de calcium, de magnésium, de baryum et de strontium
 - + d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques
ayant de 2 à 24 atomes de carbone saturés ou non
 - + ou de monoesters, d'alkyle ayant 1 à 24 atomes de carbone, des
25 acides dicarboxyliques aliphatiques précédents,
 - + ou d'acides monocarboxyliques aromatiques ou alicycliques
substitués ou non ;
 - les dérivés de calcium, de magnésium, de baryum et de strontium
de composés phénoliques substitués ou non ;
- 30 - les mercaptides de calcium, de magnésium, de baryum et de
strontium ;
- les chélates de calcium, de magnésium, de baryum et de strontium
de composés β -dicarbonylés ;
- c) d'au moins un ester mercapto-2 propionique de formule (I) dans
35 laquelle :

- n est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3 ;
- R représente un radical monovalent ou polyvalent tel que :
 - . un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, ayant de 2 à 36 atomes de carbone et pouvant comprendre un ou plusieurs atomes d'oxygène - O - ou de soufre - S - ;
 - . un radical cycloaliphatique formé d'un ou plusieurs cycles, le ou les cycles ayant au total de 5 à 12 atomes de carbone et étant éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles ou alkoxy inférieurs;
 - . un radical cycloalkylaliphatique ou cycloalkénylaliphatique formé d'un ou plusieurs cycles ayant au total 6 à 16 atomes de carbone, et d'un ou plusieurs enchaînements aliphatiques ayant 1 à 6 atomes de carbone et pouvant être liés à la partie cyclique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène - O - ;
 - . un radical arylaliphatique dont la partie cyclique est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou alkoxy inférieurs et dont la ou les parties aliphatique ont 1 à 6 atomes de carbone et peuvent être liées à la partie cyclique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène - O - ;
 - . un radical hétérocyclique ayant 1 ou 2 atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote et 4 à 12 atomes de carbone,
 - . un radical trisalkylèneisocyanurate, les restes alkylènes ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - . un radical - R₁ - COO - R₂ -, R₁ et R₂, identiques ou différents, étant des radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques et ayant de 1 à 18 atomes de carbone,
 - . un enchaînement de plusieurs des radicaux précédemment cités.

4) Procédé selon 1) une des revendication 1 à 3 caractérisé en ce que l'ester de l'acide marcapto-2 propionique de formule (I) utilisé est choisi dans le groupe comprenant :

- le mercapto-2 propionate de butyle,
- le mercapto-2 propionate d'hexyle,
- le mercapto-2 propionate d'isooctyle
- le mercapto-2 propionate d'éthyle-2 hexyle,
- 05 - le mercapto-2 propionate de docécycle
- le mercapto-2 propionate de DOBANOL (mélange de MP d'alcanols en C₁₃, C₁₄ et C₁₅)
- le mercapto-2 propionate d'octadécyle,
- le mercapto-2 propionate d'eicosyle,
- 10 - le mercapto-2 propionate de benzyle,
- le mercapto-2 propionate de cyclohexyle
- le mercapto-2 propionate de phénétyle,
- le mercapto-2 propionate de phénoxy-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate de tétrahydrofurfuryle,
- 15 - le mercapto-2 propionate de tertiobutyl-4 cyclohexyle,
- le mercapto-2 propionate de mercapto-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate de butoxy-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate d'éthoxy-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate de (éthoxy-2 éthoxy)-2 éthyle,
- 20 - le mercapto-2 propionate de (n-butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle,
- le mercapto-2 propionate d'éthylène glycol,
- le mercapto-2 propionate de propanediol-1,2,
- le mercapto-2 propionate de propanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de butanediol-1,2,
- 25 - le mercapto-2 propionate de butanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de butanediol-1,4,
- le mercapto-2 propionate d'hexanediol-1,6,
- le mercapto-2 propionate de diméthyl-2,2 propanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de méthyl-2 propyl-2 propanediol-1,3,
- 30 - le mercapto-2 propionate de triméthyl-2,2,4 pentanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate d'éthyl-2 hexanediol-1,3,
- le mercapto-2 propionate de bis[(hydroxy-2 éthoxy)-4 phényl]-2,2 propyle,
- le mercapto-2 propionate de bis[(hydroxy-2 propoxy)-4 phényl]-2,2 propyle,
- 35

- le mercapto-2 propionate de bis (hydroxy-méthyl)-1,4 cyclohexyle,
 - le mercapto-2 propionate de bisphénol A hydrogéné,
 - le mercapto-2 propionate de cyclohexanediol-1,4,
 - le mercapto-2 propionate de bis (hydroxyméthyl)-4,8 tricyclo
5,2,1,0^{2,6} décyle,
- 05
- le mercapto-2 propionate de tétrahydrofurfuryle,
 - le mercapto-2 propionate de 1'hydroxyméthyl-3 dioxanne-1,4,
 - le mercapto-2 propionate du trishydroxyéthylisocyanurate,
 - le mercapto-2 propionate de triméthylol-1,1,1 propyle,
- 10
- le mercapto-2 propionate de triméthylol-1,1,1 éthyle,
 - le mercapto-2 propionate d'hexanetriol-1,2,6.

- 5) Procédé selon l'une des revendication 1 à 4 caractérisé en ce que l'on utilise en poids par rapport au polymère à stabiliser :
- 15
- de 0,005 % à 1 % de dérivé organique du zinc,
 - de 0,005 % à 5 % de dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments,
 - de 0,005 à 5 % d'ester de l'acide mercapto-2 propionique.
- 20 6) Procédé selon l'une des revendication 1 à 5 caractérisé en ce que l'on utilise en poids par rapport au polymère à stabiliser :
- de 0,01 % à 0,6 % de dérivé organique du zinc,
 - de 0,02 % à 1 % de dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments,
- 25
- de 0,05 à 2 % d'ester de l'acide mercapto-2 propionique.
- 7) Composition pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendication 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :
- de 5 à 40 % de dérivé organique du zinc.
- 30
- de 5 à 90 % de dérivé organique d'un métal du groupe IIa de la classification périodique des éléments.
 - de 5 à 90 % d'ester de l'acide mercapto-2 propionique.
- 8) Composition de polymère à base de chlorure de vinyle, stabilisé par le
- 35
- procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

2552440

45

9) Objets conformés obtenus à partir des polymères stabilisés par le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

05

10

15

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)